

(The Partial English translation of Japanese Laid-open Patent Publication No. 6-330474)

(19) Japanese Patent Office (JP)

(11) Laid-open patent publication No. 6-330474

(43) Laid-open publication date: November 29, 1994

(54) Title of the Invention: LEATHER-LIKE SHEET PRODUCT  
EXCELLENT IN FLEXIBILITY AND PRODUCTION THEREOF

(21) Japanese Patent Application No. 06-050526

(22) Filing date: March 22, 1994

(31) Priority Number: 5-66776

(32) Priority Date: March 25, 1993

(33) Priority Country: JP

(72) Inventors: Yutaka KOMURA, et al

(71) Applicant: Kuraray Co., Ltd.

*(page 2, left column, lines 1 to 11)*

[Claim 1] A leather-like sheet product having a coating layer of an elastic polymer on the surface of a substrate layer formed by incorporating an elastic polymer into a fiber aggregate, wherein said coating layer is integrated with the substrate layer and is constituted of two layers which are a wet porous intermediate coating layer that has continuous pores with a maximum pore diameter of 1 to 30  $\mu\text{m}$  when its longitudinal cross section is observed and has a thickness of 10 to 40  $\mu\text{m}$  and a dry porous surface coating layer that is obtained by extracting and removing fine particles and that has continuous pores with a maximum pore diameter substantially of 20  $\mu\text{m}$  or less when its longitudinal section is observed and has a thickness of 20 to 100  $\mu\text{m}$ , both the layers containing a softening agent.

*(page 6, left column, lines 25 to 38)*

[0022] In relation to the pore size of porous layer after the extraction, the proper average particle size of the extractable fine particles is 2 to 20  $\mu\text{m}$ , preferably 5 to 10  $\mu\text{m}$ . When it is 2  $\mu\text{m}$  or less, particles are liable to agglomerate and the extractability thereof is poor. When it is 20  $\mu\text{m}$  or more, pores are too large and the coating strength is decreased. Further, the surface smoothness is

poor. The particle size distribution ranges approximately 1 to 50  $\mu\text{m}$ , and in this range, preferably, a 2 to 20  $\mu\text{m}$  portion is 80 % or more. When extractable fine particles that are not partially dissolved in a solvent for the elastic polymer are used, they are not finely decreased in particle size after they are mixed with an elastic polymer solution, so that it is required to use fine particles having a smaller particle size. Further, it is preferred to use fine particles having as few sharp corners formed by fine pulverization as possible. When the extractable fine particles have many sharp corners, a porous layer after the extraction is liable to be fragile and poor in mechanical strength.

(page 7, left column, lines 34 to right column, lines 25)  
[0031] Example-1

An intertwine non-woven fabric that formed of a multi-component fiber containing 6-nylon which was kneaded with a black pigment, as a disperse component, and polyethylene as a dispersing medium component (the component ratio was 1:1 by weight ratio) and that had a basis weight of 300  $\text{g/m}^2$  was impregnated with a 13 % dimethylformamide (DMF) solution of a polyurethane containing polyethylene adipate and polyethylene glycol as a polymer diol component, the solution containing a black colorant, and liquid was drained away from both the surfaces thereof with a doctor knife, followed by coagulation in a 25 % DMF aqueous solution. This sheet was dried and then the polyethylene in the multi-component fiber was dissolved and removed in hot toluene, to give a sheet in which a porous polyurethane layer having a thickness of about 30  $\mu\text{m}$  and having pores with a maximum pore diameter of 1 to 10  $\mu\text{m}$  was formed on each surface of a substrate layer formed of the non-woven fabric of ultrafine-fiber bundle-like fibers each having a bundle of about 300 ultrafine-fibers having a single fineness of 0.007 denier each. This sheet was divided into two pieces by slicing at right angles with the thickness direction, and three layers of a polyurethane resin were applied to the surface of one piece by a dry face-making method. That is, 70  $\text{g/m}^2$  of a liquid prepared by adding 7 parts of fine

particles (to be referred to as "Isoban fine particles" hereinafter) of a maleic anhydride-isobutylene copolymer modified with a solution of 20 % by weight of ammonia in DMF, the fine particles having an average particle diameter of 8  $\mu\text{m}$ , and 10 parts of a black pigment to 100 parts of a 25 % dimethylformamide solution of a silicon-modified ether-based polyurethane (UST-125CP, supplied by Dainippon Ink and Chemicals, Inc.) and fully stirring the mixture was applied, as a surface skin layer, to a release sheet having an embossed pattern, the applied liquid was dried at 80°C for 1 minute, 120 g/m<sup>2</sup> of a liquid prepared by adding 50 parts of the same Isoban fine particles and 20 parts of a black pigment to 100 parts of a 25 % dimethylformamide solution of an ether-based polyurethane (ME 8105, supplied by Dainichiseika Color and Chemicals Mfg. Co., Ltd.) and fully stirring the mixture was applied, the applied liquid was dried at 80°C for 2 minutes, then, 80 g/m<sup>2</sup> of a liquid prepared by adding 10 parts, as a solid content ratio, of the same Isoban fine particles to 100 parts of a 25 % dimethylformamide solution of an ether-based polyurethane (ME 8105, supplied by Dainichiseika Color and Chemicals Mfg. Co., Ltd.) and fully stirring the mixture was applied as an adhesive layer, and the thus-obtained set was bonded onto an intermediate coating layer with a clearance roll, followed by drying at 100°C for 2 minutes. Further, the resultant set was aged for 2 days, and then the release sheet was peeled off. A sheet was relaxation-treated with a circular jet dyeing machine at 90°C for 60 minutes to dissolve and remove the Isoban particles, followed by drying. Then, as flexibility treatment, 2Dip-2Nip treatment was carried out with a 25 % aqueous solution of a silicon-based flexibilizer (a Nikka silicon/lastex mixture, supplied by (supplied by NICCA CO., LTD), followed by drying. Then, mellowing treatment was further carried out to complete a leather-like sheet product.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-330474

(43) 公開日 平成6年(1994)11月29日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 N 3/18	DAE	8016-4F		
B 3 2 B 5/18				
27/40		7016-4F		
C 0 8 J 9/26	C F F	7310-4F		
	1 0 2	7310-4F		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-50526	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ
(22) 出願日	平成6年(1994)3月22日		岡山県倉敷市酒津1621番地
(31) 優先権主張番号	特願平5-66776	(72) 発明者	小村 豊
(32) 優先日	平5(1993)3月25日		岡山市海岸通1-2-1 株式会社クラレ内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	赤股 一人
			岡山市海岸通1-2-1 株式会社クラレ内

(54) 【発明の名称】 柔軟性に優れた皮革様シート状物およびその製造方法

## (57) 【要約】

【目的】 薄地の高級銀付き衣料、各種手袋用途に好適な優れた柔軟性、ドレープ性を有し、 $4000\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{h}$ 以上の高い透湿性があり、かつ天然皮革に類似したスムーズで高級感のある外観を合せ持つ皮革様シート状物を提供する。

【構成】 繊維集合体に弾性重合体を含有した基体層の表面に弾性重合体の被覆層を有するシート状物において、該被覆層が基体層と一体化され、かつ断面で観察した最大孔径 $1 \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ の連続した気孔を有する厚さ $10 \sim 40\text{ }\mu\text{m}$ の湿式多孔質中間被覆層と、微粒子を抽出除去して得られ断面で観察した最大孔径が実質的に $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の連続した気孔を有する厚さ $20 \sim 80\text{ }\mu\text{m}$ の乾式多孔質表面被覆層の2層から構成され、かつ両層とも柔軟剤を含有することを特徴とする柔軟性に優れた皮革様シート状物である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維集合体に弾性重合体を含有した基体層の表面に弾性重合体の被覆層を有するシート状物において、該被覆層が基体層と一体化され、かつ縦断面で観察した最大孔径 $1\sim 30\mu\text{m}$ の連続した気孔を有する厚さ $10\sim 40\mu\text{m}$ の湿式多孔質中間被覆層と、微粒子を抽出除去して得られ断面で観察した最大孔径が実質的に $20\mu\text{m}$ 以下の連続した気孔を有する厚さ $20\sim 100\mu\text{m}$ の乾式多孔質表面被覆層の2層から構成され、かつ両層とも柔軟剤を含有することを特徴とする柔軟性に優れた皮革様シート状物。

【請求項2】 (a) シート状の繊維集合体を形成する工程、(b) 該繊維集合体に弾性重合体の組成液を含浸し凝固して繊維集合体に弾性重合体を含有した基体層を形成する工程、(c) 該繊維集合体の表面に弾性重合体の組成液を塗布し湿式凝固して基体層と一体化された厚さ $10\sim 40\mu\text{m}$ で断面で観察した最大孔径 $1\sim 30\mu\text{m}$ の気孔を有する湿式多孔質中間被覆層を形成する工程、(d) 離型紙上に弾性重合体の溶液に熱水抽出性微粒子を混入した弾性重合体組成液を塗布し該湿式多孔質中間被覆層上に貼合せ乾燥した後離型紙を剥離し乾式膜を形成する工程、(e) 該乾式膜から該熱水抽出性微粒子を熱水抽出することにより断面で観察した最大孔径 $0.5\sim 20\mu\text{m}$ の連続した気孔を有する厚さ $20\sim 100\mu\text{m}$ の乾式多孔質表面被覆層に変性する工程、(f) 少なくとも湿式多孔質中間被覆層と乾式多孔質表面被覆層に柔軟剤を付与する工程、を組み合わせることを特徴とする柔軟性に優れた皮革様シート状物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、銀付き衣料、各種手袋、ソフトなスポーツシューズ用途等に最適な柔軟性、ドレープ性、透湿性に優れ、かつ天然皮革に類似したスムーズで高級感のある外観を合せ持つ皮革様シート状物及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、柔軟性、透湿性に優れた銀付調皮革様シート状物としては、多孔質弾性重合体を含む繊維質基体層表面に弾性重合体を主体とした重合体の多孔質被覆層や無孔質被覆層を積層したもの、あるいは多孔質被覆層表面にさらに無孔質被覆層を積層したものが知られている。多孔質被覆層を得る方法としては、弾性重合体の溶液を該弾性重合体の非溶剤で処理して多孔質に凝固させる湿式凝固法、弾性重合体溶液に塩類やでんぷん、ゼラチンなどの易抽出性の微粒子を混合した組成液を塗布乾燥した後、あるいは弾性重合体に上記易抽出性の微粒子を混練しシート状とした後、該微粒子を抽出除去して多孔質構造とする方法、乾式発泡による方法、などが知られている。また、湿式微多孔層の表面にゼラチンやでんぷんなどの水溶性天然高分子の微粉末を混合し

たポリウレタン樹脂層を形成し水溶性微粉末を溶解除去して多孔質被覆層とすることが、特開平2-91279号公報、特開平2-169777号公報、特開平2-307987号公報に提案されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従来提案されている柔軟性、透湿性を特徴とする皮革様シート状物は各種あるがこれらはいずれも優れた柔軟性、ドレープ性、透湿性、表面の高級感を合わせて必要とする高級銀付き衣料、各種手袋用途には不十分であった。即ち、表面層として多孔質湿式膜を付与する方法は湿式膜だけで表面の平滑性を得ようとすれば厚い膜を必要とし風合いが悪くなり、また多孔質湿式膜の上に仕上げ層として非多孔質の乾式膜を付与することで表面層が硬くなり基体層とのバランスが崩れ一体感のない物となる傾向にあった。一方乾式造面法等で無孔質膜や多孔質膜を付与する方法は比較的薄膜で造面可能だが表面の高級感に欠け、また、衣料、各種手袋用途には柔軟性、ドレープ性が不足し、透湿性も不十分であった。また、前記湿式微多孔層の表面に水溶性天然高分子の微粉末を混合したポリウレタン樹脂層を形成し水溶性微粉末を溶解除去して多孔質被覆層とする方法でも、湿式微多孔層の厚みが厚く、しかも水溶性天然高分子微粉末の粒径が大きいため、除去して得られる多孔質層の孔径が大きく、薄地の衣料、各種手袋用途にはやはり柔軟性、ドレープ性が不足し、透湿性も不十分であった。本発明は、上記問題点を解決し、優れた柔軟性、ドレープ性を有し、 $4000\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}$ 以上の高い透湿性があり、かつ天然皮革に類似したスムーズで高級感のある外観を合せ持つ皮革様シート状物及びその製造方法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、表面層の構成に着目し、鋭意検討を行った結果、基体層と一体化した表面多孔質薄膜の上に特定粒子を抽出して得られた多孔質乾式膜を作ることにより、上記特徴を合せ持つ皮革様シート状物が出来ることを見出した。即ち、本発明は、繊維集合体に弾性重合体を含有した基体層の表面に弾性重合体の被覆層を有するシート状物において、該被覆層が基体層と一体化され、かつ断面で観察した最大孔径 $1\sim 30\mu\text{m}$ の連続した気孔を有する厚さ $10\sim 40\mu\text{m}$ の湿式多孔質中間被覆層と、微粒子を抽出除去して得られ断面で観察した最大孔径が実質的に $20\mu\text{m}$ 以下の気孔を有する厚さ $20\sim 100\mu\text{m}$ の乾式多孔質表面被覆層の2層から構成され、かつ両層とも柔軟剤を含有することを特徴とする柔軟性に優れた皮革様シート状物であり、その製造方法としては、(a) シート状の繊維集合体を形成する工程、(b) 該繊維集合体に弾性重合体の組成液を含浸し凝固して繊維集合体に弾性重合体を含有した基体層を形成する工程、(c) 該繊維集合体の表面に弾性重合体の組成液を塗布し湿式凝固して基体層と一

体化された厚さ10~40 $\mu$ mで断面で観察した最大孔径1~30 $\mu$ mの気孔を有する湿式多孔質中間被覆層を形成する工程、(d) 離型紙上に弾性重合体の溶液に熱水抽出性微粒子を混入した弾性重合体組成液を塗布し該湿式多孔質中間被覆層上に貼合せ乾燥した後離型紙を剥離し乾式膜を形成する工程、(e) 該乾式膜から該熱水抽出性微粒子を熱水抽出することにより断面で観察した最大孔径0.5~20 $\mu$ mの連続した気孔を有する厚さ20~100 $\mu$ mの乾式多孔質表面被覆層に変性する工程、(f) 少なくとも湿式多孔質中間被覆層と乾式多孔質表面被覆層に柔軟剤を付与する工程、を組み合わせることにより柔軟性に優れた皮革様シート状物を製造するものである。

【0005】本発明の基体層を構成する繊維集合体としては、長繊維や短繊維からなる織物、編物、不織布等のシート状物を用いることが出来るが、織編物の場合は表面の平滑性の点から少なくとも一面を起毛した物であることが好ましい。基体層の厚さの調節の容易さ、皮革に類似した柔軟な風合い等の点で繊維集合体として不織布を用いることが特に好ましく、さらに不織布には補強用等の目的で内部又は一面に織編物を積層一体化した物であってもよい。

【0006】該繊維集合体を構成する繊維としては、通常の繊維、例えば、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリオレフィン、ポリビニルアルコールなどの合成繊維、再生セルローズなどの化学繊維、天然繊維、あるいは特殊形態の繊維、例えば、ポリエステル、ポリアミドなどの極細繊維や、溶剤や分解剤などに対する溶解性や分解性の異なる2種以上の樹脂からなる多成分繊維の少なくとも1成分を溶解や分解除去することにより変成された極細繊維束状繊維や特殊多孔繊維などから用途により適宜選ぶことができる。得られるシート状物の柔軟性やドレープ性の点から、ポリエステルやポリアミドなど、特にポリアミドの単繊維繊度が0.1~0.0001デニールの極細繊維あるいは極細繊維束状繊維が好ましい。また、繊維強度に影響を与えない範囲で繊維の延伸条件を下げることにより、よりソフトなシート状物を得ることができる。

【0007】これらの繊維はニードルパンチや高速流体流により絡合処理された不織布、立毛編織布、不織布と編織布の積層布などの布帛とする。なお、基体層を構成する繊維集合体として極細繊維束状繊維や特殊多孔繊維を用いる場合は、変成後の繊維を用いて繊維集合体を形成することが困難であるため、変成前の多成分繊維を用いて繊維集合体を形成し、弾性重合体を含浸後に多成分繊維を極細繊維束状繊維や特殊多孔繊維に変成することが好ましい。繊維集合体の重量は、特に限定される物ではなく、目的とする最終的な用途分野に応じて適宜選択すればよく、通常は100~1000g/m<sup>2</sup>の範囲から選ばれる。繊維集合体が不織布の場合には、弾性重合体

の含浸処理などの工程通過性の点から200g/m<sup>2</sup>以上であることが好ましく、衣料用などに使用する薄地の物を製造するときには必要とする重量の約2倍の重量の繊維集合体に弾性重合体を含浸し、両面に湿式多孔質中間被覆層を形成した後バンドナイフなどにより厚さ方向を2分割することにより湿式多孔質中間被覆層が積層された基体層を1度に2枚製造することもできる。繊維集合体は、重合体溶液の含浸処理に先立って、必要に応じて熱プレスなどの従来公知の方法により表面の平滑化処理を行う。繊維集合体を構成する繊維がポリエチレンを海成分とし、ポリエステルやポリアミドを極細の島成分とする多成分繊維である場合は、熱プレスにより海成分のポリエチレンを溶着させることにより極めて表面平滑性に優れた繊維集合体とすることが出来るので特に好ましい。繊維集合体を構成する繊維が1成分を溶解除去して極細繊維に変成することの出来る多成分繊維でない場合には、含浸する弾性重合体が繊維に固着して風合いが硬くなることを防止するために、弾性重合体の含浸に先立ってポリビニルアルコールなどの仮充填物質で繊維表面を覆っておくことが好ましい。

【0008】繊維集合体に含浸する弾性重合体、又はその表面に薄膜で被覆層として付与する弾性重合体は、ポリウレタン、アクリル系重合体、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体、スチレン・ブタジエン共重合体などの弾性重合体の群から選ばれた少なくとも1種類の弾性重合体を主体とした重合体を用いることができる。風合い、耐久性等の点から特にポリウレタンが好ましい。ポリウレタンとしては、平均分子量500~2500のポリマージオール、例えば、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリエステル・エーテルジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリカーボネートジオールなどの中から選ばれた少なくとも1種類のジオールと、有機ポリイソシアネート、例えば、芳香族ジイソシアネート、芳香族トリイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、環状基を有する脂肪族ジイソシアネート、トリフェニルメタン4, 4', 4"-トリイソシアネートなどの群から選ばれた少なくとも1種類の有機ポリイソシアネートと、活性水素原子を少なくとも2個有する低分子化合物を鎖伸長剤として反応させて得た熱可塑性ポリウレタンである。これらのポリウレタンの組成は該皮革様シート状物の指向する用途分野に応じて、風合い、耐劣化性、耐黄変性、染色性等の各種物性を満足するものの中から適宜選ぶことができる。

【0009】弾性重合体を主体とした重合体は、溶剤に溶解し、必要に応じて従来公知の凝固調節剤、着色剤などを添加して含浸用の組成液とする。含浸用の組成液は繊維集合体に含浸して重合体の非溶剤中に浸漬して多孔質に凝固させる。繊維集合体に含浸した弾性重合体の凝固法としては、湿式法の他に水蒸気凝固などの方法も採用することが出来る。乾式法による凝固は一般に風合い



が硬くなるため本発明では用いられない。繊維集合体が少なくとも1成分を除去することにより極細繊維束状繊維や特殊多孔繊維などに変成することのできる多成分繊維を含む場合には、重合体を含浸、凝固した後適当な溶剤あるいは分解剤などで処理して多成分繊維を極細繊維束状繊維や特殊多孔繊維などに変成する。

【0010】基体層と一体化された中間被覆層（スキン層）は表面平滑性、柔軟性、透湿性、良好な折れシボ感を得るために不可欠の層である。即ち、基体層と乾式多孔質表面被覆層の中間に位置して前記特徴を出すと共に皮革様シートとして一体感のある好ましい風合いを作り出す役目を持っている。この中間被覆層がない場合は、直接基体層と表面被覆層が接着することにより基体層接着面の凹凸が表面に影響し十分な平滑性が得られず、また、基体層と表面被覆層の空隙状態の違いから一体感のない風合いとなり折れシボが悪くなる。この多孔質中間被覆層に前記特徴を持たせるためにはその厚さ、スポンジ状態を適切な範囲に管理する必要がある。本発明における多孔質中間被覆層は、従来の湿式凝固した被覆層として多用されている厚さである数100 $\mu$ mに比べて極めて薄く、また、気孔サイズも小さいものである。即ち、その厚さは10～40 $\mu$ m好ましくは15～30 $\mu$ mである。厚さが10 $\mu$ m以下では表面の平滑性が十分得られず、また、40 $\mu$ m以上では風合いが硬くなりやすい。

【0011】また、中間被覆層の気孔の大きさとしては断面に観察される気孔の90%以上の気孔の最大孔径が1～30 $\mu$ m好ましくは1～10 $\mu$ mである。弾性重合体を湿式凝固した場合、一般に気孔は厚み方向に縦長で、最大孔径は1 $\mu$ m以上となりやすい。最大孔径が30 $\mu$ m以上となるような条件で凝固すると、中間被覆層としての10～40 $\mu$ mの厚さの膜ができにくくなる。この孔はスキン層の内部のみではなく一部表面にも連通し、透湿性、表面被覆層との接着性向上に寄与している。なお、本発明でいう湿式膜多孔質中間被覆層の最大孔径とは、該被覆層の縦断面を走査型電子顕微鏡等で少なくとも1000倍、好ましくは3000倍に拡大して観察したとき断面に観察される縦長の気孔の最大幅（最大径に相当する幅）をいう。

【0012】中間被覆層を形成する方法は、繊維集合体に重合体組成液を含浸した後、湿式凝固に先だって表面に中間被覆層となる弾性重合体組成液の塗膜を形成し湿式凝固して基体層と同時に形成する方法、あるいは繊維集合体に重合体組成液を含浸、凝固した後重合体組成液をバーコートやナイフコートなどで塗布し湿式凝固して中間被覆層を形成する方法があるが、中間被覆層と基体層の一体性、コスト面から前者が好ましい。前者の場合、重合体組成液の塗膜の形成方法は、繊維集合体中含浸した弾性重合体液の液切りを行う際、液切りナイフと繊維集合体との距離関係を調節して繊維集合体表面に含

浸用組成液の塗膜層を形成する方法、繊維集合体に弾性重合体組成液を含浸、液切りした後中間被覆層用の弾性重合体の組成液をバーコートやナイフコートなどで塗布する方法などがあるが、塗膜厚さのコントロールのしやすさ、工程の簡便さから含浸液の液切りと同時に中間被覆層を形成することが好ましい。また、この中間被覆層の弾性重合体は前記の如くポリウレタンが好ましく、基体層のポリウレタンとの相溶性が良好な範囲でその種類を選択できる。即ち、全体の風合い、剥離強度等を考慮し、塗布液として使用するポリウレタンは、基体層用ポリウレタンと同種のポリウレタンであっても異なった種類のポリウレタンであってもよく、また、ポリウレタン溶液の濃度も同じであっても異なったものであってもよい。通常は、塗布に用いるポリウレタン溶液の濃度は含浸用に使用するポリウレタン濃度と同じかそれよりも高めのものを使用する。この中間被覆層のスポンジ状態は塗布するウレタン組成液の濃度、添加剤の種類や量など、凝固液の組成、温度などの凝固条件等を適宜選択することにより調整可能であり、一般に、ポリウレタンの濃度や粘度を大きくしたり、凝固浴の温度や溶剤濃度を高くすると気孔の最大径は小さくなる傾向にある。使用するポリウレタンの種類などに応じて最大孔径が1～30 $\mu$ mとなる条件を選定する。

【0013】多孔質表面被覆層は本発明の最も重要な部分である。即ち、柔軟性、ドレープ性、透湿性、外観の高級感はこの表面被覆層の構成によって決まるところが大である。湿式法による多孔質層は表面層としては強度などの物性が十分ではないため、本発明においては表面被覆層は乾式法により形成する。通常、多孔質乾式膜を得る方法としては、発泡剤を利用する方法、反応により発泡させる方法、機械発泡した塗布液を利用する方法、および水抽出性微粒子を利用する方法があるが、前3者は乾式膜の中で独立した気泡となりやすく孔が連続していないため透湿性を上げる効果がない。本発明では抽出性粒子を利用する方法を検討して従来に無い条件を採用し、厚さ20～100 $\mu$ m、好ましくは30～80 $\mu$ m、最大孔径20 $\mu$ mより大きい気孔が実質的に存在しないという新規な構造とした事により、前記の特徴を合せ持つ皮革様シート状物を得るに至った。最大孔径は、好ましくは、倍率3000倍に拡大撮影した電子顕微鏡写真上で気孔であると確認できる最大孔径0.2 $\mu$ m（写真上での直径0.6mm）以上の気孔の80数量%以上が10 $\mu$ m以下、30数量%以上が2 $\mu$ m以下、さらに好ましくは90数量%以上が10 $\mu$ m以下、50数量%以上が2 $\mu$ m以下である。また、最大孔径の平均は好ましくは1～5 $\mu$ m、さらに好ましくは1～3 $\mu$ mの範囲である。なお、本発明における乾式膜多孔質表面被覆層の最大孔径とは、該被覆層の縦断面を走査型電子顕微鏡等で少なくとも3000倍に拡大して観察したとき断面に観察される気孔の最大径をいう。具体的には、3

000倍に拡大撮影した電子顕微鏡写真上で少なくとも $600\text{ cm}^2$  (約 $6700\text{ }\mu\text{ m}^2$ に相当)の領域において、気孔として確認され得る直径 $0.6\text{ mm}$  (直径 $0.2\text{ }\mu\text{ m}$ に相当)以上の気孔について、 $6\text{ mm}$ 、 $30\text{ mm}$ 及び $60\text{ mm}$ の円 (それぞれ、 $2\text{ }\mu\text{ m}$ 、 $10\text{ }\mu\text{ m}$ 及び $20\text{ }\mu\text{ m}$ に相当)を描いた透明シートを重ね、それぞれの円内に気孔の全体が収まるか収まらないかにより最大径の範囲を求める。それぞれの最大径の範囲に対応するの気孔の数を数え、気孔の全体数に対するそれぞれの数量比を求める。なお、本発明の乾式膜多孔質表面層の縦断面に観察される気孔の多くは、連続するトンネル状の気孔の横断面又は斜め断面であり、その長径と短径の比が2以下の円形や楕円形が変形した形状である。断面に観察される気孔の形状として、連続するトンネルの縦断面に近い状態で長径と短径の比が2以上と長細い気孔形状が観察される場合があるが、このような場合にはその最大径は短径方向の最大幅を最大径とする。

【0014】乾式膜多孔質表面被覆層の空隙率は、20～70%の範囲であることが好ましく、さらに、30～50%であることが好ましい。乾式膜多孔質層を構成する弾性体の種類や物性によっても異なるが、乾式膜多孔質表面被覆層の空隙率が大きくなると、柔軟ではあるが機械的強度が劣るものとなりやすく、小さくなるとゴムライクで反発感の大きい風合いとなりやすい。

【0015】抽出性粒子を利用する造面法で優れた柔軟性、透湿性、表面強度、好ましいタッチ、表面感を作り出す主要条件としては

- 1) 使用する弾性重合体の種類と積層条件
- 2) 使用する抽出性粒子の種類、混入条件
- 3) 塗工処理条件

が決め手となる。

【0016】1) 使用する弾性重合体としては、前記の基体層に含浸する樹脂条件で記載したごとく各種適用可能だが、風合い、耐久性の点からポリウレタンを主体とするのが好ましい。ポリウレタンとしては、前記含浸用又は中間被覆層用のポリウレタンと同じものが使用でき、ポリウレタンの組成は該皮革様シート状物の指向する用途分野に応じて、風合い、耐摩耗性、耐劣化性、耐黄変性、染色性等の各種物性を満足するものの中から適宜選ぶことができる。基体層用あるいは中間被覆層用ポリウレタンが主として湿式凝固タイプとしての適性を持つ必要があるのに対し、表面被覆層用ポリウレタンは乾式膜タイプであり、湿式凝固性は必要としないが、耐摩耗性等の耐久性が主として要求される。

【0017】離型紙上にポリウレタン溶液を塗布して基体層に接着する乾式造面法で使用するポリウレタンは、通常、表面および中間層用として用いられる1液性のものと、接着剤用として用いられる2液性で処理後架橋硬化するものの2種類があり、接着剤用ポリウレタンは基体層との接着力と表面層の被膜強度を上げる作用が

ある。本発明で使用する表面被覆層用ポリウレタンは表皮および中間層用の1液性のものであり、2液性のものは使用しない。これは架橋硬化により粒子の抽出性を妨げまた基体層を含めたシート状物全体の風合いが悪くなることを避けるためである。なお、本発明における離型紙とは、従来から人工皮革などの製造に使用されている紙やフィルム等の表面に離型性樹脂などにより離型性を付与され、かつ表面に凹凸模様や平滑面を有する離型性のシートの総称である。

【0018】これらの表面被覆層用樹脂は溶剤で溶解し、着色剤、抽出性粒子等を混入して1層又は多層に分けて塗布するが、好ましい表面感、タッチ、スキン層との接着性を得るには、多層に分け夫々異なる組成液で塗布するのが良い。すなわち、離型性シートに最初に塗布する表皮層は、好ましいタッチ、表面強度を得るためモジュラスの高いポリウレタン又は接着性に問題のない範囲でニトロセルローズ樹脂を混入したりアミノ酸重合体を用いる。また、次に塗布する表皮層との中の間層では良好な風合い、透湿性を得るべくモジュラスの低いポリウレタンを選定し、抽出性粒子は膜強度に問題のない範囲で多量に混入する。さらに、中間被覆層に接する接着層部分では中間被覆層との接着性を重視し抽出性粒子の混入量を低下させ、中間被覆層へ浸透しやすい粘度に設定する。また、各層の塗布量は中間層を多めにし、中間被覆層に接する層や表皮層はやや少なめとする。着色剤は、発色性を考慮にいれ各層に同種又は異種の顔料又は染料を混入する。

【0019】2) 使用する抽出性粒子としては、必要な粒度にまで微粉砕が可能なもので、かつ、水や熱水に容易に溶解する事が必要で、例えば、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、等の無機化合物、ゼラチン、砂糖等の天然有機物、ポリビニルアルコール、アンモニア変性した無水マレイン酸とイソブチレンの共重合体 (例えば、(株)クラレ社製イソパン：商品名)等の有機化合物が挙げられるが、粒子の溶解性、微粒子化性、取扱い性等から見てアンモニア変性した無水マレイン酸とイソブチレンの共重合体が最適である。即ち、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、等の無機化合物または砂糖等の有機物ポリビニルアルコール等の有機化合物は十分に微粒子化出来にくく、また溶解性も不十分であり、ゼラチンは溶解性は良好であるが吸湿性が大きく微粒子化が困難であるとともに取扱い性が悪い。

【0020】さらに、本発明で使用する抽出性微粒子は、その一部が弾性重合体の溶剤に溶解し、しかも溶液状態で弾性重合体溶液とは均一に混合せず相分離することが重要である。すなわち、本発明の乾式膜多孔質表面層の連続した気孔と気孔サイズの分布は、弾性重合体の溶剤に溶解しない微粒子を単に弾性重合体の溶液に混合し抽出しただけでは得られない。微粒子の一部が弾性重合体の溶剤に溶解することにより、微粒子はより小さく



なり、粉碎時のとがった角が丸みを帯びてくる。さらに、溶解した微粒子の溶液が弾性重合体溶液と層分離した状態で存在することにより、微細なトンネル状の気孔の形成に大きく寄与しているものと考えられる。抽出性微粒子の弾性重合体の溶剤への溶解部分の比率は弾性重合体溶液の濃度や粘度、抽出性微粒子の粒径などによっても異なり必ずしも限定されるものではないが、目安としては該溶剤90部に熱水抽出性微粒子10部を加え90℃で30分攪拌した後の溶解分が5~40重量%程度である。溶解部分が少ないと微細な気孔が十分に形成されず、また、溶解部分が多すぎると、気孔が微細になりすぎ、風合いが硬いものとなりやすい。抽出性微粒子は、必ずしも1種類である必要はなく、2種以上を混合して用いることが出来る。また、十分に微粒子化することが可能であれば、弾性重合体の溶液に溶解しない抽出性微粒子を併用することが出来、また、溶剤に一部溶解する抽出性微粒子の代わりに、弾性重合体の溶液には溶解するが弾性重合体溶液とは均一に混合せず、かつ該抽出性微粒子と親和性の高い抽出性樹脂とを併用して用いることも出来る。

【0021】前記した無水マレイン酸とイソブチレンの共重合体は、アンモニア変性の程度を変えることにより、水に対する溶解性とジメチルホルムアミド等の有機溶剤に対する溶解性をコントロールすることが出来る。

【0022】抽出性微粒子の適切な平均粒度としては、抽出後の多孔質層の気孔の大きさに関連して2~20 $\mu$ m、好ましくは5~10 $\mu$ mである。2 $\mu$ m以下では粒子が凝集しやすくまた抽出性が悪くなり、20 $\mu$ m以上では気孔が大きくなり過ぎ膜強度が低下した表面平滑性が悪くなる。粒度分布としては1~50 $\mu$ m程度で、この中で2~20 $\mu$ m部分が80%以上であることが好ましい。弾性重合体の溶剤に部分溶解しない抽出性微粒子を併用する場合には、弾性重合体溶液に混合後に微粒子径が微細化しないため、より粒度の小さい微粒子を用いることが必要であり、また、微粉碎したときのとがった角が出来るだけ少ない微粒子を用いることが好ましい。抽出性微粒子に鋭利な角が多いと、抽出後の多孔質層がもろく機械的強度に劣ったものとなりやすい。

【0023】抽出性微粒子の表面被覆層樹脂への混入量としては、表皮層は樹脂100重量部に対して0~50重量部、好ましくは0~20重量部、中間層は樹脂100重量部に対して100~300重量部、好ましくは150~250重量部、スキン層と接する層は、樹脂100重量部に対して0~50重量部、好ましくは0~20重量部である。表皮層において抽出性微粒子の混入量が50重量部以上となると表面の離型性シートの模様が明瞭に転写されずまた離型性シートに微粒子が付着しやすい。中間層において抽出性微粒子の混入量が100重量部以下では十分な多孔質構造が出来ず、また、300重量部以上では気孔が合体し巨大空隙ができ膜強度が低下

する。中間被覆層と接する層において抽出性微粒子の混入量が50重量部以上となると抽出後に中間被覆層との接着面積が減少し、接着力が低下する。

【0024】抽出性微粒子の表面層樹脂への混入は分散不良とならないように十分な攪拌と、凝集した微粒子の濾過が必要である。本発明においては、抽出性微粒子が部分溶解して微粒子の角が丸みを帯び、さらに微粒子化するため、中間層の樹脂固形分に対して同量以上、3倍にも達する量の微粒子を混合しても機械的強度に優れた多孔質被覆層を得ることが出来る。

【0025】3) 塗工処理では、離型性シートの上に前記した表皮層、中間層、接着層(スキンと接する層)の順に各組成液を塗工し、最後に基体層と貼り合わせる。ここでは各塗工液の乾燥条件と貼り合わせ圧力条件が重要なポイントである。即ち、抽出性微粒子が表面被覆層の厚さ方向で互いに接し合った状態として、抽出後連続した気孔を形成するためと、表皮面のシボ模様を鮮明にするため、及び中間被覆層へ塗工液を有効に浸透させ接着力を上げるために、処理銘柄に合わせて各塗工液の乾燥条件と貼り合わせ圧力条件を調節する。各液塗工後の乾燥条件が強すぎると表皮面のシボは鮮明となるが、各層に混入した抽出性微粒子がそのまま固定され貼り合わせ時に圧力をかけても移動せず抽出性微粒子が互いに接した状態となりにくい。抽出後連続した気孔とならず十分な透湿性、風合いが得られないばかりか、さらに、中間被覆層へ塗工液が十分浸透せず表面被覆層と中間被覆層の間の接着力が低下する。逆に乾燥条件が弱すぎると中間層の抽出性微粒子が表皮面に多量に移動し表皮面のシボを不鮮明にする。また貼り合わせ圧力が低すぎると各層の抽出性微粒子の移動が少なく、中間被覆層への塗工液の浸透が不足し十分な透湿性、風合い、接着力が出ない。逆に圧力が高すぎると接着力は高くなるが、部分的に浸透過多になったり表皮面に抽出性微粒子が集まり、表面の平滑性不良、シボの不鮮明状態を発生させる。適切な条件で造面され、巻き取られた後は表面層を十分に固定するため通常の乾式造面処理と同様2日程度熟成するのが好ましい。

【0026】微粒子の抽出方法としては通常の染色機で処理可能である。即ち、Dip-Nip法、ジッガー法、ウインス法、サーキュラー法等いずれでも可能だが、基体層のリラックス効果も合わせて得られるウインス法、サーキュラー法がより適している。処理条件としては、水温60℃~100℃、処理時間40~100分程度でほとんどの微粒子が抽出され且つ基体層も十分リラックスされる。この微粒子の抽出、リラックス処理により、表面被覆層は最大孔径が実質的に20 $\mu$ m以下でその平均が1~5 $\mu$ mの連続した気孔を有する乾式膜多孔質表面被覆層に変成される。抽出性微粒子として弾性重合体の溶液に部分溶解せず、粒子径の大きいゼラチン微粒子を用いた場合には、該ゼラチン粒子を溶解除去し

ても表面被覆層には本発明のように極めて微細な気孔は得られず、最大径は使用したゼラチン粒子の平均径より大きくなることが多い。

【0027】抽出処理後のシート状物は、必要に応じて、表面に高級感を付与するための追加の着色処理、カレンダー処理等を組み合わせて実施する。さらに、本発明のシート状物は、優れた柔軟性を付与するため柔軟剤処理を行う。即ち、上記のようにして得られた本発明のシート状物は、柔軟な皮革様シート状物であるが、更に柔軟剤処理を追加することにより、繊維相互及び繊維と含浸樹脂との滑りを良くし、かつ多孔質のセルの中に柔軟剤を存在させる事でしっとりとした独特の風合い、ドレープ性を合せ持つ従来にない柔軟性に優れた高級皮革様シート状物が得られる。

【0028】柔軟剤処理はDip-Nip法で十分である。処理剤としては、通常の柔軟剤、例えば、アミノシリコン系、エチレングリコール系、各種油剤等適用可能であるがその柔軟効果はもちろん浸透性、樹脂や繊維に対する劣化性、各種堅牢度等を考慮にいれ選択する。柔軟剤処理後は、柔軟剤の付与効果が高めるため機械揉み処理を併用するのが好ましい。

【0029】以上、本発明の骨格を記載したが、各種条件を組み合わせることにより各種用途に適した高級な皮革様シート状物を得ることができる。本発明で得た皮革様シート状物は、優れた柔軟性、ドレープ性、高い透湿性、高級な表面感を持つ皮革様シート状物であり、衣料、手袋、袋物、靴、紳士婦人靴、スポーツシューズ、インテリア用途に適している。

#### 【0030】

【実施例】次に、本発明の実施態様を具体的な実施例で説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお実施例中の部および％は断りのない限り、重量に関するものである。

#### 【0031】実施例-1

黒系顔料を練り込んだ6-ナイロンを分散成分、ポリエチレンを分散媒成分とする多成分繊維（成分比率は重量比で1:1）からなる目付300g/m<sup>2</sup>の絡合不織布に、黒系着色剤を含む高分子ジオール成分としてポリエチレンアジペートとポリエチレングリコールを含むポリウレタンの13%ジメチルホルムアミド（DMF）溶液を含浸し、両面をドクターナイフで液切りして25%DMF水溶液中で凝固した。このシートを乾燥後、熱トルエンにより多成分繊維中のポリエチレンを溶解除去して、単繊維0.007デニールの極細繊維が約300本集束した極細繊維束状繊維の不織布にポリウレタンが多孔質状態で含有した基体層の両面に厚さ約30μm、最大孔径が1~10μmの多孔質のポリウレタンスキン層が形成されたシートを得た。このシートを厚み方向でスライス2分割し、1枚の表面に、乾式造面法で3層のポリウレタン樹脂を塗布した。即ち、シボ模様を有する離型

性シート上に表皮層としてシリコン変性エーテル系ポリウレタン（大日本インキ株式会社製、UST-125CP）の25%ジメチルホルムアミド溶液100部に、DMF溶解分の重量が20%のアンモニア変性した無水マレイン酸とイソブチレンの共重合体の平均粒径8μmの微粒子（以下イソバン微粒子という）を7部、黒顔料を10部の割合で混入し十分攪拌した液を70g/m<sup>2</sup>塗布し80℃で1分乾燥した後、エーテル系ポリウレタン

（大日精化株式会社製、ME8105）の25%ジメチルホルムアミド溶液100部に同じイソバン微粒子を50部、黒顔料を20部の割合で混入し十分攪拌した液を、120g/m<sup>2</sup>塗布し80℃で2分乾燥した後、さらに接着層としてエーテル系ポリウレタン（大日精化株式会社製、ME8105）の25%ジメチルホルムアミド溶液100部に同じイソバン微粒子を固形分比で10部の割合で混入し十分攪拌した液を80g/m<sup>2</sup>塗布し、中間被覆層の上にクリアランスロールで貼り合わせた後100℃で2分乾燥した。さらに2日間熱成させた後離型性シートを剥離し、シートをサーキュラー液流染色機で90℃で60分間リラックス処理し、イソバン微粒子を溶解除去し乾燥した。次に、柔軟処理としてシリコン系柔軟剤（日華株式会社製、ニッカシリコン/ラステックスの混合物）の25%水溶液で2Dip-2Nip処理し、乾燥した後、更に揉み処理を行って皮革様シート状物に仕上げた。

【0032】このシート状物の乾式多孔質被覆層の縦断面を走査型電子顕微鏡により3000倍に拡大撮影し、厚さと断面に現れた気孔の大きさを測定したところ、厚さは70μmであり、最大孔径20μm以上の気孔は観察されず、断面7000μm<sup>2</sup>あたりの最大孔径0.2μm以上の気孔の総数は436個、その内10μm以下の気孔は428個（98%）、2μm以下の気孔は315個（72%）、その平均は1.5μmであった。得られたシート状物は、風合いが特に良好で表面の高級感があり、豊かなドレープ性と高い透湿性を備えており衣料用原反として非常に好ましいものであった。

#### 【0033】比較例-1

実施例-1において、柔軟剤処理を行わず揉み処理のみで仕上げ、皮革様シート状物を得た。得られたシート状物は、表面の高級感はあるが実施例-1で得られたシート状物に比較し表面のソフトなタッチとドレープ性がやや不足する原反であった。

#### 【0034】比較例-2~4

実施例-1において、中間被覆層の厚みを0μm（付与しないもの）、5μm及び70μmに変更する以外は実施例-1と同じ工程により皮革様シート状物に仕上げた。得られたシート状物は、中間被覆層が0μm又は5μmのものでは、風合い、ドレープ性、タッチ等は良好で高い透湿性を有していたが、乾式多孔質表面被覆層の厚さはそれぞれ50μm、65μmと基体層への樹脂の

沈み込みが大きく、実施例-1で得られたシート状物に比較し表面の平滑性に欠けた巾方向の折れしわの残る原反であった。また、中間被覆層が $70\mu\text{m}$ のものでは表面の平滑性は良好であったが、中間被覆層の気孔の最大孔径は $1\sim 60\mu\text{m}$ と大きく、風合いが硬く、ドレープ性に欠け、高級感に欠けるものであった。

#### 【0035】比較例-5

実施例-1において、イソバン微粒子の代わりに平均粒子 $15\mu\text{m}$ のゼラチン微粒子を用いる以外は同条件でシート状物に仕上げた。得られたシート状物の表面被覆層の断面を顕微鏡観察すると、厚みが $85\mu\text{m}$ で、気孔の最大径は $2\sim 30\mu\text{m}$ の範囲であり、 $10\mu\text{m}$ 以下の気孔は $40\%$ 、 $2\mu\text{m}$ 以下の気孔は $8\%$ であった。この皮革様シート状物は、ソフトではあるが、ドレープ性やしっとりした触感に欠け、高級感に欠けるものであった。

#### 【0036】比較例-6

中間被覆層の厚さが $5\mu\text{m}$ である他は実施例-1と同じ構成の基体層を用いその表面に湿式法により表面被覆層を付与した。即ち、コート液として $100\%$ モジュラスが $30\text{kg}/\text{cm}^2$ のエーテル系ポリウレタンを用い、その $13\%$ DMF溶液を $350\text{g}/\text{m}^2$ 中間被覆層の表面に塗工し、 $25^\circ\text{C}$ の水で凝固させた。このシートの表面に黒顔料を混入したエーテル系ポリウレタン $8\%$ （イソプロピルアルコールトルエン溶剤）溶液を $150$ メッシュで2回塗布した後、ヤンピーシボでエンボスし、最後に実施例-1と同じ柔軟処理を行って皮革様シート状物に仕上げた。得られたシート状物は、表面湿式多孔質層は、厚さが $70\mu\text{m}$ 、気孔の最大孔径が $10\sim 60\mu\text{m}$ であり、実施例-1で得られたシート状物に比較し風合いが硬く表面の平滑性も不足し高級感に欠け、透湿性も低い原反であった。

#### 【0037】比較例-7

比較例-2の中間被覆層を付与しない基体層を用い、その表面に透湿性のある多孔質の乾式皮膜層を付与した。即ち、離型性シート上に透湿性ポリウレタンの溶液（大日精化株式会社製、ハイムレンX-3038） $100$ 部、黒顔料 $20$ 部、メチルエチルケトン $18$ 部、トルエン $18$ 部、水 $50$ 部、架橋剤としてレザミンX（商品名：大日精化株式会社製） $2$ 部、レザミンUM-317（商品名：大日精化株式会社製） $2$ 部の配合液を $300\text{g}/\text{m}^2$ 塗布し $80^\circ\text{C}$ で2分乾燥させた後基体層表面に積層し、さらに $130^\circ\text{C}$ で2分加熱し造面した。この後実施例-1と同じ柔軟処理を行って皮革様シート状物に仕上げた。このシート状物の表面被覆層を顕微鏡観察したところ、厚みは $72\mu\text{m}$ で、気孔の最大径は $5\sim 20\mu\text{m}$ と比較的大きく、しかも数が少なく、連通した気孔も少なかった。得られたシート状物は、実施例-1で得られたシート状物に比較し表面がやや硬い風合いとなり、自然な折れしわ感の不足する原反であった。

#### 【0038】比較例-8

実施例-1と同じ基体層を用い乾式造面において、接着層に通常の2液型ポリウレタンを使用する以外は実施例-1と同じ処理を行い皮革様シート状物に仕上げた。即ち、接着層としてエーテル系ポリウレタン（大日精化株式会社製、UD8310） $100$ 部、ジメチルホルムアミド $30$ 部、メチルエチルケトン $20$ 部、架橋剤（大日精化株式会社製、NE架橋剤） $12$ 部、促進剤（大日精化株式会社製、UD-103） $8$ 部、平均粒径 $8\mu\text{m}$ のイソバン $30$ 部を混合し十分攪拌した液を $80\text{g}/\text{m}^2$ 塗布した。得られたシート状物は、実施例-1で得られたシート状物に比較し風合いやタッチが悪く透湿性もかなり低い原反であった。

#### 【0039】実施例-2

ポリエチレンテレフタレートを分散成分（平均単繊維度 $0.003$ デニール）、ポリエチレンを分散媒成分（重量比 $1:1$ ）とする多成分繊維からなる目付 $520\text{g}/\text{m}^2$ の絡合不織布に、青系顔料を含むポリエチレンアジペート/ポリエチレングリコール共重合系ポリウレタンの $18\%$ ジメチルホルムアミド（DMF）溶液を含浸し、その表面に同種の溶液を $40\text{g}/\text{m}^2$ ナイフコートして $25\%$ DMF水溶液中で凝固後ポリエチレンを溶解除去して表面に多孔質層（中間層）を有する基体層を得た。この基体層は、極細繊維束状繊維の不織布にポリウレタンが多孔質状態で含有し、その表面に平均厚さ $20\mu\text{m}$ 、最大孔径が $1\sim 15\mu\text{m}$ の多孔質のポリウレタンスキン層が形成されたシートとなった。この基体層シートの表面に、乾式造面法で3層のポリウレタン樹脂を塗布した。即ち、離型性シート上に表皮層としてエーテル系ポリウレタン（大日精化株式会社製、ME8115） $25\%$ 溶液 $100$ 部に白顔料 $20$ 部の割合で混入し十分攪拌した液を $70\text{g}/\text{m}^2$ 塗布し、 $80^\circ\text{C}$ で1分乾燥した後中間層としてエーテル系ポリウレタン（大日精化株式会社製、ME8105） $25\%$ 溶液 $100$ 部に実施例1のソバン微粒子を $50$ 部、白顔料を $20$ 部の割合で混入し十分攪拌した液を $150\text{g}/\text{m}^2$ 塗布し、 $80^\circ\text{C}$ で2分乾燥した後接着層としてエーテル系ポリウレタン（大日精化株式会社製、ME8105） $25\%$ 溶液 $100$ 部に同じイソバン微粒子を $6$ 部の割合で混入し十分攪拌した液を $80\text{g}/\text{m}^2$ 塗布し、基体層とクリアランスロールで貼り合わせた後 $100^\circ\text{C}$ で2分乾燥した。熟成2日の後、離型性シートを剥離したシートをサーキュラー液流染色機で $100^\circ\text{C}$ 60分リラックスし乾燥した。次に、ヌメリ剤（セイコー化成株式会社製、U-981）をグラビアコートで $100$ メッシュ1段塗布した後実施例-1と同じ柔軟処理を行って皮革様シート状物に仕上げた。

【0040】このシート状物の乾式多孔質被覆層の縦断面を走査型電子顕微鏡により $3000$ 倍に拡大撮影し、厚みと断面に現れた気孔の大きさを測定したところ、厚みは $75\mu\text{m}$ であり、最大孔径 $20\mu\text{m}$ 以上の気孔は観察されず、断面積 $7000\mu\text{m}^2$ あたりの最大孔径 $0$ 。

2 $\mu$ m以上の気孔の総数は505個、その内10 $\mu$ m以下の気孔は478個(94%)、2 $\mu$ m以下の気孔は399個(79%)で、その平均は1.7 $\mu$ mであった。得られたシート状物は、ソフトで腰のある風合いを有し表面は平滑でヌメリ感のあるタッチが得られ、十分な表面表度と高い透湿性を兼ね備えておりスポーツシューズ用高級原反として適切な物であった。各実施例、比較例で得られた皮革様シート状物の評価結果を表1に示す。

【0041】

【表1】

項 目	条 件・単 位	実 施 例 -1	実 施 例 -2	比 較 例 -1	比 較 例 -2	比 較 例 -3	比 較 例 -4	比 較 例 -5	比 較 例 -6	比 較 例 -7	比 較 例 -8
厚 み	(mm)	0.50	1.30	0.50	0.46	0.48	0.55	0.51	0.48	0.48	0.51
風 合 い	官能検査	◎	○	△	○	○	△	○	△	△	×
ドレープ性	〃	○	○	△	○	○	△	△	×	△	×
タ ッ チ	〃	○	○	△	○	○	○	△	×	△	×
表面の高級感	〃	○	○	○	△	△	○	△	×	△	△
折れしわ	〃	○	○	○	△	△	○	○	△	△	×
見掛け密度	(g/cm <sup>3</sup> )	0.430	0.425	0.401	0.428	0.417	0.421	0.390	0.365	0.397	0.415
透 湿 度	(g/24H)	4820	4275	3950	4950	4830	4120	4520	2588	3599	1384
テーパー摩耗	H-22 1000回 500g (級)	B	B	B	C	C	B	C	C	B	A
屈曲性(FLEX)	20℃(10万回)	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A

## 【0042】物性測定方法

透湿度 JIS L1099-A1

テーパー摩耗 JIS L1096-6・17・3

屈曲性(FLEX) JIS K6545

表面被覆層の空隙率は、断面で観察される気孔の面積比率で表した。

## 【0043】表中の記号

(官能検査)

◎:極めて優れる

10 ○:優れる

△:やや劣る

×:劣る

(テーパー摩耗)

A:表面損傷なし

B:表面損傷小

C:表面損傷中

D:表面損傷大

E:基体層露出

(屈曲性)

20 A:表面割れなし

B:表面割れ程度小

C:表面割れ程度中

D:表面割れ程度大

E:基体層穴あき

## 【0044】

【発明の効果】本発明の皮革様シート状物は、高い透湿性、優れた柔軟性、ドレープ性、天然皮革に類似したスムーズで高級感のある外観を合せ持つ皮革様シート状物であり、高級銀付き衣料、各種手袋、ソフトなスポーツ

30 シューズ用途等に好適に使用される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

D 0 6 N 3/14

// C 0 8 L 75:04

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

8016-4F